



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 38 617 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 38 617.2
㉑ Anmeldetag: 8. 8. 2000
㉒ Offenlegungstag: 21. 2. 2002

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 G 18/62
C 08 G 18/70
C 08 K 5/13
C 08 K 5/524
C 09 D 5/12
C 08 L 89/00

DE 100 38 617 A 1

⑦① **Anmelder:**
Degussa AG, 40474 Düsseldorf, DE

⑦② **Erfinder:**
Kohlstruk, Stephan, Dr. Dipl.-Chem., 45770 Marl,
DE; Hayen, Lothar, 44628 Herne, DE; Spyrou,
Emmanouil, Dr. Dipl.-Chem., 45772 Marl, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Monomerarme 1 : 1 Monoaddukte aus Hydroxy(meth)-acrylaten und Diisocyanaten und Verfahren zu ihrer Herstellung
- ⑤⑦ Monomerarme 1 : 1 Monoaddukte aus Hydroxy(meth)acrylaten und Diisocyanaten und Verfahren zu ihrer Herstellung.

DE 100 38 617 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft monomerarme 1 : 1 Monoaddukte aus Hydroxy(meth)acrylaten und Diisocyanaten und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, mit einem Gehalt an freiem Diisocyanat von unter 0,7 Gew.-%. Bei derartigen Addukten handelt es sich um urethangruppenhaltige difunktionelle Monomere mit reaktiver Isocyanat-Funktion und polymerisierbarer Doppelbindung. Beide funktionelle Gruppen können unabhängig voneinander chemische Reaktionen eingehen. Die jeweils andere Funktion bleibt unangetastet und steht für weitere Umsetzungen zur Verfügung.

[0002] Die Monoaddukte aus Hydroxy(meth)acrylaten und Diisocyanaten sind aufgrund dieser ihnen innewohnenden Heterofunktionalität wertvolle, vielseitig einsetzbare Synthesebausteine. Anwendungsfelder liegen z. B. im Bereich der Darstellung urethangruppenhaltiger, acrylfunktionalisierter Derivate durch Reaktion der Isocyanatgruppe mit monofunktionellen Reagenzien oder der Herstellung entsprechender acrylfunktionalisierter, UV-härtbarer Harze durch Umsetzung der Isocyanatgruppe mit polyfunktionellen Reaktionspartnern. Möglich ist auch die Darstellung von Polyisocyanaten durch z. B. radikalisch initiierte Homo- oder Copolymerisation der (Meth)Acrylgruppe. Die Reaktionsfreudigkeit der NCO-Gruppen solcher Polymerisate ermöglicht leicht und unter milden Bedingungen den Zugang zu maßgeschneiderten Polymeren mit einzigartigem Eigenschaftsprofil.

[0003] Konkret beschreibt die Patentliteratur den Einsatz von olefinisch ungesättigten Urethanen mit Isocyanatfunktion beispielsweise zur Herstellung von Vernetzern (DE 35 01 493, US 4 861 853) und selbstvernetzenden Systemen (US 4 861 853), auch auf Wasserbasis (EP 0 519 513).

[0004] Addukte aus Diisocyanaten und Hydroxy(meth)acrylaten werden klassisch durch Umsetzung der Edukte im Molverhältnis 1 : 2 erhalten. Bei diesem Verfahren entsteht als Produkt zwangsläufig eine Mischung aus heterofunktionellem Monoaddukt, Bisaddukt (1 : 2-Addukt) und Restmonomer im Verhältnis von etwa 1 : 1 : 1. Durch Einsatz einer Diisocyanatüberschusses läßt sich der Bisadduktgehalt der Mischung zurückdrängen. Dafür steigt der Anteil an Restmonomer. Bei Einsatz eines Überschusses an Hydroxy(meth)acrylat stellt sich der inverse Effekt ein. Die Bisaddukte erfüllen als Diacrylate im Gegensatz zum entsprechenden Monoaddukt nicht mehr das erwünschte Kriterium der Heterofunktionalität. Sie mindern die Qualität des Monoadduktes und bleiben auch nicht ohne Auswirkung auf die Qualität und das Eigenschaftsbild der angestrebten Endprodukte. Die gleichen Überlegungen treffen auch für das im Addukt verbleibende, überschüssige Ausgangsdiisocyanat zu. Darüber hinaus sind Diisocyanate sehr reaktionsfähige Verbindungen. Vertreter dieser Substanzklasse sind aus diesem Grunde als toxisch einzustufen. Ein hoher Restgehalt an monomeren Diisocyanat im Produkt sollte daher grundsätzlich vermieden werden.

[0005] Es wäre vorteilhaft und wünschenswert, wenn das durch Umsetzung von Hydroxy(meth)acrylaten und Diisocyanaten erhaltene heterofunktionalisierte Monoaddukt nicht die angeführten Nachteile aufweisen würde.

[0006] Die EP 0 623 591 beschreibt die Herstellung olefinisch ungesättigter Isocyanate, die durch Umsetzung von Diisocyanaten mit olefinisch ungesättigten Alkoholen (NCO/OH-Verhältnis von 4 : 1 bis 40 : 1) und anschließender Entfernung des überschüssigen Ausgangsisocyanats durch Kurzwegverdampfung erhalten werden. Die erhaltenen Produkte sind monomerarme, heterofunktionelle Monoaddukte, die je nach Dimension des Isocyanatüberschusses einen mehr oder weniger reduzierten Gehalt an Bisaddukt aufweisen. Die Produkte der EP 0 623 591 ähneln den erfindungsgemäßen Produkten, sind mit ihnen aber nicht identisch. Der Unterschied besteht in der Natur der Doppelbindungen der Addukte. Die Produkte der EP 0 623 591 weisen olefinisch ungesättigte Doppelbindungen auf, die erfindungsgemäßen Addukte tragen acrylische Doppelbindungen.

[0007] Der Versuch, die Herstellbedingungen der EP 0 623 591 auf die erfindungsgemäßen Produkte zu übertragen, scheiterte. Spätestens im Zuge der Kurzwegverdampfung kam es grundsätzlich zur Vergelung der Produktmischung. Auch durch Einsatz von Stabilisatoren wie Hydrochinon, Triphenylphosphit und 2,2,6,6-Tetramethyl-1-oxylpiperidin konnte die Vergelung der Produktmischung nicht unterbunden werden.

[0008] Überraschend ließ sich eine vorzeitige Vergelung der Produktmischung vermeiden, wenn die Umsetzung der Edukte und die Kurzwegverdampfung unter optimierten Bedingungen in Anwesenheit einer Kombination geeigneter Inhibitoren und inhibitiv wirkender Gase durchgeführt wurden.

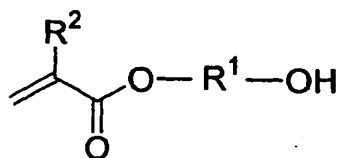
[0009] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher monomerarme 1 : 1 Monoaddukte aus Diisocyanaten und Hydroxy(meth)acrylaten mit einem Gehalt an freiem Diisocyanat von unter 0,7 Gew.-% und einen Gehalt an freiem NCO von 10,4–16,4 Gew.-%, erhalten durch Umsetzung von 5–20 mol Diisocyanat mit 1 mol Hydroxy(meth)acrylat in einem Temperaturbereich von 40–120°C in Gegenwart von Inhibitoren, wobei die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz der Acrylatkomponente durchgeführt wird und anschließend das nicht umgesetzte Diisocyanat durch eine Kurzwegdestillation bei 80–220°C/0,1–10 mbar vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird, wobei Luft, Stickstoffmonoxid, Sauerstoff oder eine Mischung, die neben Luft, Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid einen Anteil von 1–90 Vol.-% an Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgasen oder Mischungen dieser Gase enthält, als Inhibitorgas durch die Apparatur geleitet wird.

[0010] Als Isocyanate eignen sich aliphatische, cycloaliphatische und araliphatische, d. h. arylsubstituierte aliphatische Diisocyanate, wie sie beispielsweise im Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/2, Seite 61–70 und im Artikel von W. Siefken, Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, 75–136, beschrieben werden, wie 1,2-Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,6-Hexamethyldiisocyanat (HDI), 2,2,4-(2,4,4)-Trimethyl-1,6-hexamethyldiisocyanat (TMDI), 1,9-Diisocyanato-5-methylnonan, 1,8-Diisocyanato-2,4-dimethyloctan, 1,12-Dodecandiisocyanat, ω,ω' -Diisocyanatodipropylether, Cyclobuten-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyldiisocyanat (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,4-Diisocyanatomethyl-2,3,5,6-tetramethyl-cyclohexan, Decahydro-8-methyl-(1,4-methanol-naphthalin-2(oder -3))-5-ylendimethyldiisocyanat, Hexahydro-4,7-methano-indan-1(oder 2)5(oder 6)-ylendimethyldiisocyanat, Hexahydro-4,7-methanoindan-1(oder 2)5(oder 6)-ylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydro-2,4'-diphenylmethandiisocyanat, Perhydro-2,4'-diphenylmethandiisocyanat, Perhydro-4,4'-diphenylmethandiisocyanat (H₁₂MDI), 4,4'-Diisocyanato-3,3',5,5'-tetramethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octamethyldicyclohexylmethan, ω,ω' -Diisocyanato-1,4-diethylbenzol, 1,4-Diisocyanatomethyl-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan (MPDI), 2-Ethyl-1,4-diisocyanatobutan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,5-Diisocyanatohexan, 1,3-Diisocyanatomethylcyclohexan, 1,4-Diisocyanatomethylcyclohexan sowie belie-

bigen Gemische dieser Verbindungen. Weitere geeignete Isocyanate werden in dem genannten Artikel in den Annalen auf Seite 122f. beschrieben. Auch 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI) ist in Reinsubstanz oder als Mischkomponente geeignet. Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate sowie deren Isomerengemische eingesetzt.

[0011] Geeignete Hydroxy(meth)acrylate sind Verbindungen gemäß Formel I, wobei R¹ 2–25 C-Atome enthält und ein verzweigter oder unverzweigter aliphatischer, ein alkyl- oder cycloalkylsubstituierter oder auch unsubstituierter cycloaliphatischer, ein araliphatischer oder auch aromatischer Rest sein kann, und R² für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht.

[0012] Bevorzugt werden technisch leicht zugängliche Hydroxy(meth)acrylate wie Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat (HEA) und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) eingesetzt.

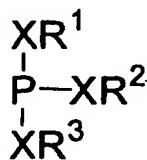


Formel I

[0013] Zur Stabilisierung der Reaktionsmischung aus Diisocyanat und Hydroxyacrylat sowie der erfindungsgemäßen monomerarmen Monoaddukte werden Inhibitoren eingesetzt. Unter Inhibitoren werden in diesem Zusammenhang solche Substanzen verstanden, die Kettenreaktionen wie die Autooxidation oder Polymerisationen hemmen oder unterbinden. Dazu gehören zum Beispiel phenolische Antioxidantien, aromatische Amine, Thioether und Phosphorsäureester.

[0014] Als Antioxidantien eignen sich beispielsweise Brenzcatechin, 4-Methoxyphenol, 4-tert.-Butyloxyphenol, 4-Benzoyloxyphenol, α-Naphthol, β-Naphthol, Phenothiazin, 10-10-Dimethyl-9,10-dihydroacridin, Bis-[2-hydroxy-5-methyl-3-cyclohexylphenyl]-methan, Bis-[2-hydroxy-5-methyl-3-tert.-butylphenyl]-methan, Hydrochinon, Pyrogallol, 3,4-Dihydroxy-1-tert.-butylbenzol, 4-Methoxy-2(bzw. 3)-tert.-butylphenol (BHA), BHA auch in Kombination mit Bis-[2-carboxyethyl]-sulfid (TDPA), 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol (BHT), Bis-[4-hydroxy-2-methyl-5-tert.-butylphenyl]-sulfid, 4-Butylmercaptomethyl-2,6-di-tert.-butylphenol, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenylmethansulfonsäuredioctadecylester, 2,5-Dihydroxy-1-tert.-butylbenzol, 2,5-Dihydroxy-1,4-di-tert.-butylbenzol, 3,4-Dihydroxy-1-tert.-butylbenzol und 2,3-Dimethyl-1,4-bis-[3,4-dihydroxyphenyl]-butan sowie Mischungen dieser Inhibitoren.

[0015] Die phenolischen Antioxidantien können auch mit Phosphorsäureestern gemäß Formel II kombiniert werden, wobei X Sauerstoff oder Schwefel ist, und wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkylen-(1)-yl-, Aryl- oder Aralkylreste mit jeweils 1–20 C-Atomen repräsentieren.



Formel II

[0016] Die phenolischen Antioxidantien können auch mit Thioethern oder Aminen, wie beispielsweise 2-Anilinonaphthalin (PBN), 1-Anilinonaphthalin (PAN) oder 1,4-Dianilinobenzol kombiniert werden. Natürlich können auch marktübliche Substanzen eingesetzt werden, die aufgrund ihres chemischen Aufbaus mehrere polymerisationsinhibierende Prinzipien in sich vereinigen, wie z. B. 2,2'-Thiobis-(4-tert.-octylphenol). Bevorzugt kommen Phenothiazin, 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ylaminophenol und 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol und 4,4'-Methylen-bis-2,6-di-tert.-butylphenol zum Einsatz.

[0017] Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen an freiem NCO beträgt 10,4 bis 16,4 Gew.-%. Der Restanteil an monomerem Diisocyanat liegt unter 0,7 Gew.-%. Die Viskosität der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen bei Raumtemperatur variiert in einem weiten Bereich von 80 bis 35 000 mPa · s.

[0018] Das Molverhältnis von Diisocyanat und Hydroxy(meth)acrylat hängt davon ab, welcher Gehalt an Bisaddukt zugelassen werden darf. Je höher der Überschuss an Diisocyanat, desto niedriger ist der Gehalt an urethanisierter Diacrylverbindung. Die Umsetzung der beiden Komponenten erfolgt bei 20–160°C. Zur Beschleunigung der NCO/OH-Reaktion können Katalysatoren wie z. B. Dibutylaurat eingesetzt werden. Katalysatoren führen jedoch zu einer gesteigerten Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Produktmischung sowie des monomerbefreiten Endprodukts.

[0019] Die Entfernung überschüssigen Diisocyanates erfolgt destillativ, vorzugsweise unter Verwendung von Dünnschichtverdampfern oder Fallfilmverdampfern. Die Kurzwegdestillation wird bei 80–220°C/0,1–10 mbar in Gegenwart eines Inhibitor-gases durchgeführt. Die Temperatur und der Unterdruck richten sich nach dem Viskositätsverhalten der jeweiligen Produkte und sind zudem eine Funktion des optimalen Gasstroms. Bei dem Kurzwegverdampfer kann es sich um eine Glas- oder auch Metallapparatur handeln. Als Inhibitor-gas wird Sauerstoff oder eine Mischung von Sauerstoff in beliebigen Inertgasen oder Inertgas-mischungen eingesetzt. Anstelle von Sauerstoff kann auch Stickstoffmonoxid zum Einsatz gelangen. In Abhängigkeit von der Dimensionierung der einzelnen Bestandteile der Kurzwegverdampferappara-

DE 100 38 617 A 1

tur kann es vorteilhaft sein, die Produktvorlage vor Beginn der Kurzwegverdampfung mit 0,001–0,5 Gew.-% 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol zu beschicken.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von monomerarmen 1 : 1 Monoaddukten aus Diisocyanaten und Hydroxy(meth)acrylaten mit einem Gehalt an freiem Diisocyanat von unter 0,7 Gew.-% und einen Gehalt an freiem NCO von 10,4–16,4 Gew.-%, durch Umsetzung von 5–20 mol Diisocyanat mit 1 mol Hydroxy(meth)acrylat in einem Temperaturbereich von 40–120°C in Gegenwart von Inhibitoren, wobei die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz der Acrylatkomponente durchgeführt wird und anschließend das nicht umgesetzte Diisocyanat durch eine Kurzwegdestillation bei 80–220°C/0,1–10 mbar vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird, wobei Luft, Stickstoffmonoxid, Sauerstoff oder eine Mischung, die neben Luft, Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid einen Anteil von 1–90 Vol% an Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgasen oder Mischungen dieser Gase enthält, als Inhibitorgas durch die Apparatur geleitet wird.

[0021] Die erfindungsgemäßen monomerarmen Monoaddukte können als Ausgangsstoffe zur Herstellung von acryl- oder NCO-funktionalisierten Vernetzern und Bindemittel für Lacke und Klebstoffe verwendet werden. Sie können als bi- und heterofunktionelle Verbindungen zur Herstellung von maßgeschneiderten, funktionalisierten Polymeren eingesetzt werden und können auch als Linker für die Festphasensynthese, z. B. von Oligo- und Polynucleotiden oder Oligo- und Polypeptiden, Verwendung finden.

[0022] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele 1 bis 8

Allgemeine Herstellungsvorschrift

[0023] Eine intensiv gerührte Mischung aus 5 bis 20 Molen Diisocyanat, 1000 ppm Phenothiazin, 1000 ppm 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4,6-bis(octylthio)-1,3,5-triazin-2-ylaminophenol und 1000 ppm 4,4'-Methylen-bis-2,6-di-tert.-butylphenol wird bei 75–85°C tropfenweise mit 1 Mol Hydroxy(meth)acrylat versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wird bei 90–95°C so lange weitergerührt, bis ein vollständiger Umsatz der Alkoholkomponente erfolgt ist. Im Anschluß wird der Ansatz mit trockener Luft gesättigt und das nicht umgesetzte Diisocyanat mittels Kurzwegdestillation bei 80–220°C und 0,1–10 mbar abgetrennt, wobei ein steter Zustrom an Inhibitorgas durch die Apparatur geleitet wird.

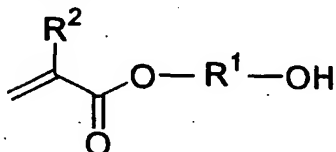
[0024] Die vom Rückstand (Reaktionsprodukt) ermittelten chemischen und physikalischen Kenndaten können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1

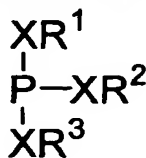
Beispi l	Diisocya n	Hydroxyacrylat	NCO _{gef} [%]	Viskosität [mPas]	Monomergehalt [%]
1	IPDI	HEA	12,0	13 300	0,4
2*	HDI	HEA	14,2	80	0,1
3*	MPDI	HEA	14,3	180	0,5
4	TMDI	HEA	12,0	370	0,4
5	IPDI	HEMA	11,7	14 100	0,5
6	HDI	HEMA	13,6	105	0,2
7	MPDI	HEMA	13,8	220	0,4
8	TMDI	HEMA	11,7	460	0,5

*Produkt neigt zur Kristallisation

1. Monomerarme 1 : 1 Monoaddukte aus Diisocyanaten und Hydroxy(meth)acrylaten mit einem Gehalt an freiem Diisocyanat von unter 0,7 Gew.-% und einen Gehalt an freiem NCO von 10,4–16,4 Gew.-%, erhalten durch Umsetzung von 5–20 mol Diisocyanat mit 1 mol Hydroxy(meth)acrylat in einem Temperaturbereich von 40–120°C in Gegenwart von Inhibitoren, wobei die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz der Acrylatkomponente durchgeführt wird und anschließend das nicht umgesetzte Diisocyanat durch eine Kurzwegdestillation bei 80–220°C/0,1–10 mbar vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird, wobei Luft, Stickstoffmonoxid, Sauerstoff oder eine Mischung, die neben Luft, Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid einen Anteil von 1–90 Vol.-% an Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgasen oder Mischungen dieser Gase enthält, als Inhibitorgas durch die Apparatur geleitet wird. 5
2. Monoaddukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxy(meth)acrylat eine Verbindung der folgenden Formel eingesetzt wird: 10

**Formel I**

- wobei R¹ ein verzweigter oder unverzweigter aliphatischer, ein unsubstituierter oder alkyl- und/oder cycloalkylsubstituierter cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Rest mit 2–25 C-Atomen und R² Wasserstoff oder eine Methylgruppe bedeuten. 25
3. Monoaddukte nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Hydroxy(meth)acrylat Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat (HEA) und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) allein oder in Mischungen eingesetzt werden. 30
4. Monoaddukte nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate sowie deren Isomereingemische eingesetzt werden. 35
5. Monoaddukte nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Methylpentandiisocyanat (MPDI), 2,5(2,6)-Bis(isocyanatomethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (NBDI), Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, Dicyclohexyl-2,4'-diisocyanat, 1,3-Diisocyanatomethylcyclohexan, 1,4-Diisocyanatomethylcyclohexan und Trimethylhexamethylen-diisocyanat (TMDI) eingesetzt werden. 40
6. Monoaddukte nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Isophorondiisocyanat und Trimethylhexamethylen-diisocyanat eingesetzt werden. 45
7. Monoaddukte nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß phenolische Antioxidantien als Inhibitoren eingesetzt werden. 50
8. Monoaddukte nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Brenzcatechin, 4-Methoxyphenol, 4-tert.-Butyloxyphenol, 4-Benzoyloxyphenol, α-Naphthol, β-Naphthol, Phenothiazin, 10-10-Dimethyl-9,10-dihydroacridin, Bis-[2-hydroxy-5-methyl-3-cyclohexylphenyl]-methan, Bis-[2-hydroxy-5-methyl-3-tert.-butylphenyl]-methan, Hydrochinon, Pyrogallol, 3,4-Dihydroxy-1-tert.-butylbenzol, 4-Methoxy-2(bzw. 3)-tert.-butylphenol (BHA), BHA auch in Kombination mit Bis-[2-carboxyethyl]-sulfid (TDPA), 4-Methyl-2,6-di-tert.-butylphenol (BHT), Bis-[4-hydroxy-2-methyl-5-tert.-butylphenyl]-sulfid, 4-Butylmercaptomethyl-2,6-di-tert.-butylphenol, 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenylmethansulfonsäure-di-octadecylester, 2,5-Dihydroxy-1-tert.-butylbenzol, 2,5-Dihydroxy-1,4-di-tert.-butylbenzol, 3,4-Dihydroxy-1-tert.-butylbenzol und 2,3-Dimethyl-1,4-bis-[3,4-dihydroxyphenyl]-butan sowie Mischungen eingesetzt werden. 55
9. Monoaddukte nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die phenolischen Antioxidantien mit Phosphorsäureestern gemäß Formel II kombiniert werden, 60

**Formel II**

- wobei X Sauerstoff oder Schwefel ist, und wobei R¹, R² und R³ gleiche oder verschiedene Alkyl-, Alkylen-(1)-yl-, Aryl- oder Aralkylreste mit jeweils 1–20 C-Atomen repräsentieren. 65
10. Monoaddukte nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die phenolischen Antioxidantien mit Thioetheren oder Aminen ausgewählt aus 2-Anilinonaphthalin (PBN), 1-Anilinonaphthalin (PAN) oder 1,4-Dianilinobenzol kombiniert eingesetzt werden.
11. Monoaddukte nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß Phenothiazin, 2,6-Di-tert.-butyl-4-(4,6-bis(octylthio))-1,3,5-triazin-2-ylaminophenol und 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol und/oder

DE 100 38 617 A 1

4,4'-Methylen-bis-2,6-di-tert.-butylphenol eingesetzt werden.

12. Verfahren zur Herstellung von monomerarmen 1:1 Monoaddukten aus Diisocyanaten und Hydroxy(meth)acrylaten mit einem Gehalt an freiem Diisocyanat von unter 0,7 Gew.-% und einen Gehalt an freiem NCO von 10,4–16,4 Gew.-%, durch Umsetzung von 5–20 mol Diisocyanat mit 1 mol Hydroxy(meth)acrylat in einem Temperaturbereich von 40–120°C in Gegenwart von Inhibitoren, wobei die Reaktion bis zum vollständigen Umsatz der Acrylatkomponente durchgeführt wird und anschließend das nicht umgesetzte Diisocyanat durch eine Kurzwegdestillation bei 80–220°C/0,1–10 mbar vom Reaktionsprodukt abgetrennt wird, wobei Luft, Stickstoffmonoxid, Sauerstoff oder eine Mischung, die neben Luft, Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid einen Anteil von 1–90 Vol-% an Kohlendioxid, Stickstoff oder Edelgasen oder Mischungen dieser Gase enthält, als Inhibitorgas durch die Apparatur geleitet wird.

13. Verwendung der Monoaddukte gemäß Anspruch 1 bis 11 als Ausgangsstoff für acryl- oder NCO-funktionisierte Vernetzer und Bindemittel für Lacke und Klebstoffe.

14. Verwendung der Monoaddukte gemäß Anspruch 1 bis 11 als Linker für die Festphasensynthese von Oligo- und Polynucleotiden und -peptiden.